بررسی خواص دی الکتریکی لایه‌های نانوساختار $Bi_4Ti_3O_{12}$ و $Bi_{12}TiO_{20}$ تهیه شده به روش سل- ژل*

عباس صادق زاده عطار[۱]

چکیده

هدف از این تحقیق، سنتز و مشخصه یابی لایه‌های نانوساختار تیتانات بیسموت با دو ترکیب $Bi_4Ti_3O_{12}$ و $Bi_{12}TiO_{20}$ به روش سل- ژل می باشد. همچنین تغییرات خواص دی الکتریک نمونه‌های تهیه شده با دمای آنیل و فرکانس اعمالی مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. در این راستا دو محلول سل مختلف با نسبت‌های مولار مشخص از مواد اولیه به روش سل- ژل تهیه و پس از لایه نشانی خشک و سپس در دماهای مختلف ۳۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتیگراد آنیل شدند. به منظور بررسی ساختار و خواص لایه‌های سنتز شده از دستگاه‌های آنالیز طیفسنج مادون قرمز، پراش اسعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس و LCRمتر استفاده شد. بررسی‌های فازی نمونه‌ها به وسیله پراش اسعه ایکس حاکی از تشکیل ترکیبات $Bi_4Ti_3O_{12}$ با ساختار اورتورومبیک و $Bi_{12}TiO_{20}$ با ساختار مکعبی می‌باشند که در دمای۶۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت به طور کامل کریستاله شده‌اند. نتایج آزمایشات خواص دی الکتریک نشان داد که با افزایش دمای آنیل، ثابت دی الکتریک و اتلاف دی الکتریک در هر دو نمونه افزایش یافتند. همچنین با افزایش فرکانس، ثابت دی‌الکتریک نمونه‌ها کاهش و تلفات دی الکتریک آن‌ها افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی تیتانات بیسموت، لایه نانوساختار، فرایند سل- ژل، ریزساختار، خواص دی الکتریک، مشخصه‌یابی.

Dielectric Properties of Nanostructured $Bi_4Ti_3O_{12}$ and $Bi_{12}TiO_{20}$ Films Prepared by Sol-Gel Method

A. Sadeghzadeh-Attar

Abstract

In this paper, bismuth titanate ($Bi_4Ti_3O_{12}$, $Bi_{12}TiO_{20}$) nanostructured films were successfully fabricated via sol-gel method. The structure and dielectric properties of the prepared thin films as a function of annealing temperature and applied frequency were investigated. In this order, two different solutions with optimal ratio of raw materials were prepared. The solutions were deposited on the substrates by dip coating, and then heat treated at different temperatures ranging from 300 to 700 ºC for 1 h. The prepared films were characterized by means of Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy and LCR meter. It was found that the single phases were formed when $Bi_4Ti_3O_{12}$ and $Bi_{12}TiO_{20}$ samples were annealed at 600 ºC, therefore, optimal condition could be obtained at this temperature. Dielectric studies showed that the dielectric constant and loss factor were increased with increased annealing temperatures. Also, the values of dielectric constant were decreased and dielectric loss increased with increasing frequency.

Keywords Bismuth Titanate, Nanostructured Films, Sol-Gel Process, Microstructure, Dielectric Properties, Characterization.

* نسخهٔ نخست مقاله در تاریخ ۹٤/٦/١٢ و نسخهٔ پایانی آن در تاریخ ۹۵/۷/۱۰ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) استادیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کاشان.

Email: sadeghzadeh@kashanu.ac.ir

DOI: 10.22067/ma.v30i1.49564

مقدمه

امروزه مواد فروالکتریک به دلیل خواص قابل توجهشان در فنآوری، کاربردهای بسیاری در وسایل و ابزارهای الکتریکی و الکترونیکی پیدا کرده‌اند [1,2]. ترکیبات فروالکتریک بر پایه بیسموت اولین بار توسط آریویلیوس و همکارانش [3] در سال ۱۹۴۹ مورد مطالعه قرار گرفت. این ترکیبات دارای ساختار لایه‌ای تناوبی شامل اکسید بیسموت و لایه‌های پرووسکایت می‌باشند که عموماً مطابق فرمول زیر بیان می‌شوند:

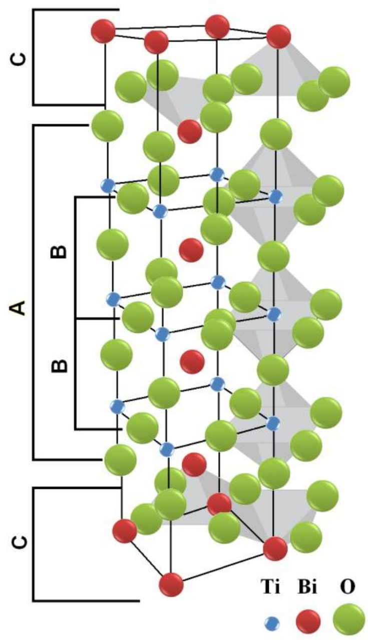
$$A_{m-1}Bi_2B_mO_{3m+3}=(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-} \quad (۱)$$

در فرمول عمومی گروه آریویلیوس، A کاتیون‌هایی با عدد هماهنگی ۱۲ با زیرساختار پرووسکایت هستند که می‌توانند یون‌های با شعاع یونی بزرگ تک ظرفیتی، دو یا ۳ ظرفیتی مثل Bi^{3+}، Ba^{2+}، Sr^{2+}، Ca^{2+}، Pb^{2+}، K^+، Na^+ یا کاتیون‌های عناصر نادر خاکی را اشغال کنند. این در حالیست که مکان‌های B، کاتیون‌هایی با عدد هماهنگی ٦ هستند که متعلق به اکتاهدرال‌های BO_6 بوده و توسط یون‌های کوچکتری مثل Ti^{4+}، Nb^{5+}، Ta^{5+}، Mo^{6+}، W^{6+} یا Fe^{3+} اشغال شده است. همچنین در فرمول بالا، n تعداد اکتاهدرال‌های BO_6 می باشد. بیسموت، اکسید درون لایه‌های $(Bi_2O_2)^{2+}$ را در بین گروه‌های $(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ پرووسکایت شکل تشکیل می‌دهد، جایی‌که m تعداد لایه‌های اکتاهدرال در کنار زیرشبکه پرووسکایت ساختار است [4-6]. به منظور بهبود خواص الکتریکی- فروالکتریکی این دسته از مواد، مکان‌های A و B می‌توانند توسط یون‌های مختلفی جایگزین شوند. ساختار، مورفولوژی و خواص این دسته از مواد به شدت به اجزاء یون‌های جانشینی بستگی دارد [7].

در سال‌های اخیر از میان ساختارهای خانواده آریویلیوس، سرامیک‌های تیتانات بیسموت (BIT) با طیف وسیعی از ترکیبات شیمیایی متفاوت نظیر $Bi_4Ti_3O_{12}$، $Bi_{12}TiO_{20}$، $Bi_2Ti_2O_7$،$Bi_2Ti_4O_{11}$، Bi_8TiO_{14} و $Bi_{20}TiO_{32}$ کلاس جذابی از سرامیک‌های فروالکتریک را فراهم آورده است [8-12]. این ترکیبات به خاطر خواص فروالکتریکیشان، ثابت دی الکتریک بالا، دمای کوری خیلی بالا، سرعت کلید زنی بالا، مقاومت خستگی بالا، فعالیت انکسار نوری و فوتوکاتالیستی، خواص پیزوالکتریکی و الکتراپتیکی مناسب بطور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [13-16]. در این بین ماده فروالکتریک $Bi_4Ti_3O_{12}$ دارای ساختار لایه ایست که شبکه بلوریش توسط سه لایه اکتاهدرال TiO_6 منظم رشد یافته درون لایه‌های $(Bi_2O_2)^{2+}$ تشکیل شده است. در دمای اتاق، تقارن ساختار مذکور مونوکلینیک با گروه فضایی B1a1 می باشد، درحالیکه می‌تواند به عنوان ساختار اورتورومبیک نیز در نظر گرفته شود که ثابت شبکه c=3.2843 نانومتر به مراتب بزرگتر از دو ثابت شبکه دیگر (a=0.5445 نانومتر و b=0.5411 نانومتر) می‌باشد [6]. ساختار ایده ال شده ترکیب $Bi_4Ti_3O_{12}$ در شکل (۱) مشاهده می شود. سرامیک های $Bi_4Ti_3O_{12}$ کاندیدای مناسبی برای کاربردهایی در حافظه‌های دسترسی تصادفی فروالکتریک غیرفرار [17] خازن‌ها [18]، مبدل‌های پیزوالکتریک [19]، سنسورها [20]، کاهنده آلودگی‌های مواد آلی [21] و ابزارهای اپتوالکترونیک [22] به حساب می‌آیند.

ترکیب جذاب دیگر در سرامیک‌های تیتانات بیسموت، فاز $Bi_{12}TiO_{20}$ می‌باشد که متعلق به خانواده سلینیت (Sillenite) می‌باشد [24]. ترکیبات نوع سلینیت رنج وسیعی گروهی از مواد هستند که از لحاظ ساختاری به γ-Bi_2O_3 شبه پایدار با فرمول عمومی $Bi_{12}MO_{20}$ مربوط می‌شوند که M یون(ها)یی روی یک مکان تتراهدرال یا حالت اکسیداسیون ۲+ تا ۵^+ (بار متوسط ٤^+) ارائه می‌دهد. در مجموع، سلینیت‌ها یک سلول واحد مکعبی شبه مرکزدار متعلق به گروه فضایی غیر تقارن مرکزی I23 دارند. سیستم های مکعبی در این نوع می‌توانند پیزوالکتریک باشند ولی نمی‌توانند فروالکتریک باشند، همچنانکه آنها قطبی نیستند

[25,26]. در مقایسه با سلینیت‌های دیگر، $Bi_{12}TiO_{20}$ به دلیل خواص دی الکتریک، هدایت نوری نسبتاً بالا، ضرایب الکترو- اپتیکی بالا، فعالیت نوری کم و حساسیت نوری بالا در محدوده نور مرئی، حساسیت هولوگرافیک در منطقه طیف قرمز، گذردهی پایدار دمای پایین (نزدیک به دمای اتاق)، جذابیت‌های زیادی در فنآوری سرامیک‌های با پخت همزمان در دمای پایین موسوم به LTCC (Low Temperature Co-Fired Ceramic)، فوتوکاتالیست‌ها، پیزوالکتریک‌ها و ... دارد [27-30].



شکل ۱ نصف سلول واحد شبه تتراگونال Bi4Ti3O12؛ A) لایه پرووسکایت $(Bi_2Ti_3O1_2)^{-2}$؛ C) لایه‌های $(Bi_2O_2)^{2+}$؛ B) سلول واحد ساختار پرووسکایت $BiTiO_2$ [23]

کاربردهای جدید و کنونی ابزارهای الکترونیکی تمایل به کوچک سازی های قطعات و حرکت به سمت تولید مواد با ابعاد نانو را بیش از پیش کرده است. تاکنون تکنیک‌های متفاوتی برای سنتز لایه های نازک تیتانات بیسموت ارائه شده است. از جمله این روش‌ها می‌توان به فرایند لایه نشانی شیمیایی بخار (CVD) [31]، کند و پاش مگنترون فرکانس رادیویی [32]، لایه نشانی به کمک پالس لیزری [33]، لایه نشانی باریکه ملکولی [34]، فرایند سل- ژل [35]، رسوب‌نشانی لایه اتمی [36]، و تجزیه محلول شیمیایی [37] اشاره نمود.

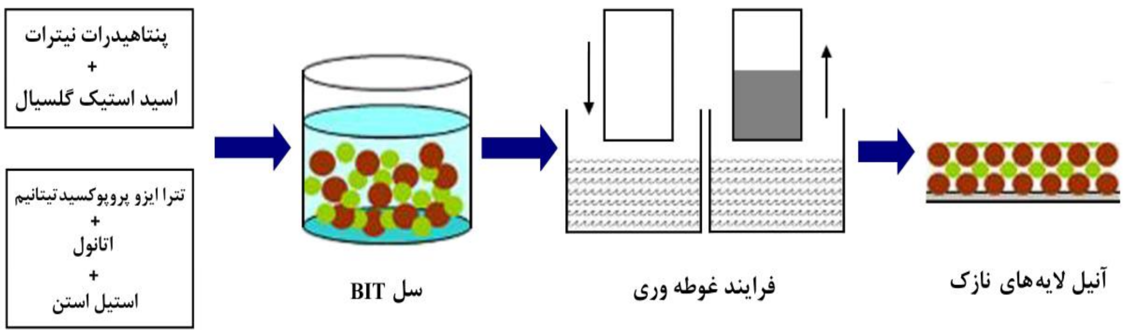
در میان روش‌های متنوع در دسترس برای تولید لایه های نازک تیتانات بیسموت، فرایند سل- ژل روشی مستعد و مناسب برای غلبه بر مشکلات موجود در روش‌های واکنش حالت جامد مرسوم می‌باشد که نظر تعداد زیادی از دانشمندان در زمینه‌های علمی و فنی را بخود جلب نموده است. اساس فرایند سل- ژل بر پایه واکنش‌های پلیمریزاسیون مواد غیر آلی بنا نهاده شده است که با هیدروکسید شدن پیش‌ماده‌های الکوکسیدی به واسطه هیدرولیز گروه‌های الکوکسو آغاز می‌شود. واکنش‌هایی مثل هیدرولیز و پلیمریزاسیون در تبدیل یک پیش ماده الکوکسیدی ملکولی به یک شبکه اکسیدی درگیر هستند [38,39]. از جمله تلاش‌ها جهت تهیه نانوساختارهای تیتانات بیسموت به روش سل- ژل، سنتز ترکیبات نانوپودر $Bi_4Ti_3O_{12}$ و $Bi_{12}TiO_{20}$ بلوری در دمای زیر ۶۰۰ درجه سانتیگراد توسط یولوا (Yoleva) و همکارانش می‌باشد [40]. در تحقیق دیگری توسط اسردیچ (Srdic) و همکارانش در رابطه با سنتز سل ژل تیتانات بیسموت، تأثیر زمان پیرسازی سل بر روی مورفولوژی و اندازه ذرات لایه‌های نازک $Bi_4Ti_3O_{12}$ مورد بحث واقع شده است [41]. سل پایدار $Bi_4Ti_3O_{12}$ بر اساس واکنش‌های هیدرولیز و تراکم بین نیترات بیسموت، بوتوکساید تیتانیم، اسید استیک و دی اتیل آمین به عنوان پایدارکننده بدست آمده است.

هدف از این پژوهش، سنتز و مشخصه‌یابی لایه های نازک تیتانات بیسموت نانوساختار با ترکیبات $Bi_4Ti_3O_{12}$ و $Bi_{12}TiO_{20}$ می‌باشد. همچنین خواص دی هر دو ترکیب مختلف مورد بررسی و ارزیابی قرار می گیرد.

مواد و روش تحقیق

لایه‌های نازک تیتانات بیسموت با ترکیبات $Bi_4Ti_3O_{12}$ و $Bi_{12}TiO_{20}$، به روش سل- ژل و با کمک فرایند غوطه‌وری تهیه شدند. مواد اولیه استفاده شده برای تهیه پیشروهای سل عبارتند از: تترا ایزوپروپوکسید تیتانیم ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$؛ TTIP، سیگما- آلدریچ) به عنوان منبع تیتانیم و پنتاهیدرات نیترات بیسموت ($Bi(NO)_3.5H_2O$، سیگما- آلدریچ) به عنوان منبع بیسموت، اتیل الکل یا اتانول (CH_3CH_2OH، مرک) و اسید استیک (CH_3COOH، مرک) به عنوان حلال و استیل استون ($C_5H_8O_2$، AcAc، مرک) نیز به عنوان پایدار کننده محلول سل بکار برده شد. ابتدا پنتاهیدرات نیترات بیسموت تحت هم‌زدن دمای ٤٠ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت در اسید استیک حل شد تا محلول آبی بیسموت تشکیل شود. سپس برای تهیه محلول آبی تیتانیم، تترا ایزوپروپوکسید تیتانیم با اتانول مخلوط شده تا یک محلول شفاف حاصل شود. به منظور پایدارسازی و کنترل سرعت پلیمریزاسیون، استیل استن به محلول آبی تیتانیم اضافه شد. در نهایت محلول تیتانیم به آهستگی به محلول آبی بیسموت افزوده شده و به مدت یک ساعت در دمای اتاق همزده شد تا سل شفاف و زرد رنگ تیتانات بیسموت حاصل شود. جهت دستیابی به محلول سل پایدار برای ترکیبات استوکیومتری $Bi_4Ti_3O_{12}$ و $Bi_{12}TiO_{20}$، به ترتیب از مواد تترا ایزوپروپوکسید تیتانیم: پنتاهیدرات نیترات بیسموت: استیل استون: اسید استیک: اتانول با نسبت‌های مولار ۳:٤:۳:۸۰:۱۲۰ و ۱:۱۲:۱:۲٤۰:٤۰ استفاده شد.

در ادامه برای تهیه لایه‌های نازک، سل‌های تهیه شده بر روی لام‌های شیشه‌ای به روش غوطه‌وری لایه‌نشانی شد. بدین ترتیب با استفاده از دستگاه Dip Coater، زیرلایه‌های شیشه‌ای با سرعت کنترل شده ۲ mm/s و در دمای محیط داخل محلول‌های سل فرو برده شدند. زیرلایه‌های شیشه‌ای قبل از لایه‌نشانی به طور دقیق به وسیله حمام التراسونیک حاوی اتانول شستشو داده شدند تا از هر گونه آلودگی عاری باشند. در نهایت لایه های آمورف تهیه شده در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت خشک شده و جهت ایجاد ساختارهای بلورین، در دماهای ۳۰۰، ٤۰۰، ۵۰۰، ٦۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتیگراد به مدت زمان یک ساعت در کوره الکتریکی آنیل شدند. مراحل مختلف سنتز لایه های نانوساختار تیتانات بیسموت با استفاده از فرایند سل- ژل را در شکل (۲) می‌توان مشاهده نمود.



شکل ۲ مراحل مختلف تهیه لایه‌های نانوساختار تیتانات بیسموت

به‌منظور شناسایی گروه‌های عاملی و باندهای شیمیایی طی واکنش های سل–ژل و آنیل نمونه‌ها، دستگاه طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) مدل TENSOR27 در محدوده ۴۰۰۰–۴۰۰ بر سانتیمتر مورد استفاده قرار گرفت. آنالیز فازی و ساختار بلوری لایه های نازک آنیل شده به وسیله دستگاه پراش اشعه ایکس مدل Philips X'Pert با استفاده از پرتو CuKα با طول موج λ=۱/۵۴۲°A انجام شد. مورفولوژی سطحی لایه‌های سنتز شده با استفاده از یک میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) مدل Hitachi S4160 مجهز به سیستم طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس برای بررسی آنالیز عنصری و ترکیب شیمیایی نمونه‌های سنتز شده مورد مطالعه قرار گرفت. قبل از مشاهدات میکروسکوپی، سطح نمونه‌ها از لایه نازکی از طلا پوشش داده شد. ضریب دی الکتریک نسبی (ε_r) و تلفات دی الکتریک ($\tan\delta$) در دمای محیط با استفاده از دستگاه LCR متر مدل INSTEK LCR-821 در بسامدهای ۱۰۰۰–۱ کیلوهرتز اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری خواص دی‌الکتریک، نمونه‌ها بایستی الکترودگذاری شده باشند. در الکترودگذاری، سطح نمونه‌ها با یک ماده هادی پوشش داده می‌شود که در اینجا از خمیر نقره با قابلیت خشک شدن در هوا به عنوان الکترود استفاده شد. خمیر نقره با ضخامت کم به وسیله یک قلم مو بر روی دو سطح بالایی و پایینی پوشش داده شد. پس از الکترودگذاری لازم است که نمونه‌ها به مدت یک ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد قرار گرفته تا هرگونه رطوبت جذب شده توسط نمونه حذف گردد. در نهایت فرایند قطبی کردن نمونه‌ها، تحت میدان الکتریکی مستقیم با شدت ۵–۴ کیلوولت بر میلیمتر به مدت ۲۰ دقیقه درون روغن سیلیکون با دمای حدود ۱۲۰ درجه سانتیگراد انجام شد. پس از ۲۰ دقیقه، هیتر خاموش و تا زمانی که دمای روغن سیلیکون به ۵۰ درجه سانتیگراد کاهش می‌یابد، همچنان میدان الکتریکی بر نمونه اعمال می‌شود.

نتایج و بحث

شکل(۳–الف و ب) به ترتیب نتایج آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز مربوط به نمونه‌های خام و آنیل شده در دماهای مختلف تیتانات بیسموت با نسبت مولار Bi:Ti برابر با ۴:۳ و ۱۲:۱، را نشان می‌دهد. همانطورکه در شکل (۳– الف) نشان داده شده است، برای ترکیب $Bi_4Ti_3O_{12}$ پیک‌های پهن در محدوده ۳۵۰۰–۳۰۰۰ بر سانتیمتر به ارتعاشات کششی OH مربوط می‌شود. این باندهای هیدروکسیلی با افزایش دمای نمونه‌ها به علت کم شدن آب و الکل ضعیف شده شده و در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد ناپدید منحنی ناپدید می‌شوند که بیانگر حذف کامل آب باقیمانده و گروه‌های هیدروکسیل تا این دما می‌باشد. همچنین باندهای اطراف ۱۶۳۰ بر سانتیمتر را می‌توان به گروه‌های OH با مد خمشی δ_{OH} مربوط به آب جذب شده نسبت داد. ارتعاشات کششی قوی متعلق به لیگاندهای استیل استانات [ν (C-C)+ν (C-O)] متصل به تیتانیم یا باندهای غیرمتقارن ν_a (COO⁻) و متقارن ν_s (COO⁻) گروه‌های کربوکسیلات متصل به بیسموت در ۱۵۸۰ و ۱۵۲۰ بر سانتیمتر مشاهده می‌شوند [42]. استیل استن معمولاً برای کنترل سرعت واکنش هیدرولیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. واکنش‌های بین تترا ایزوپروپوکسید تیتانیم و استیل استن می‌تواند توسط حضور این باندها توضیح داده شود. لیگاندهای استیل استن تمایل شدیدی به مراکز تیتانیم داشته و پیوندهای بسیار قوی برقرار می کند. لذا سطح ساختار را پوشانده و اجزاء کمپلکس پیوندی با تیتانیم باقی می‌گذارد. لیگاندهای کمپلکس نیز در نمونه‌ها باقی می‌مانند که این باندها اغلب در دماهای بالاتر توسط عملیات حرارتی حذف و ناپدید می‌شوند. همچنین باندهای واقع در ۱۲۸۰ می‌تواند به ارتعاشات متقارن و نامتقارن گروه‌های C=O پیوندی با گروه‌های آلی ($-CH_3$) در نظر گرفته شود. با توجه به منحنی طیف سنجی مادون قرمز ملاحظه می‌شود که در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد، کلیه باندهای منتسب به مواد آلی

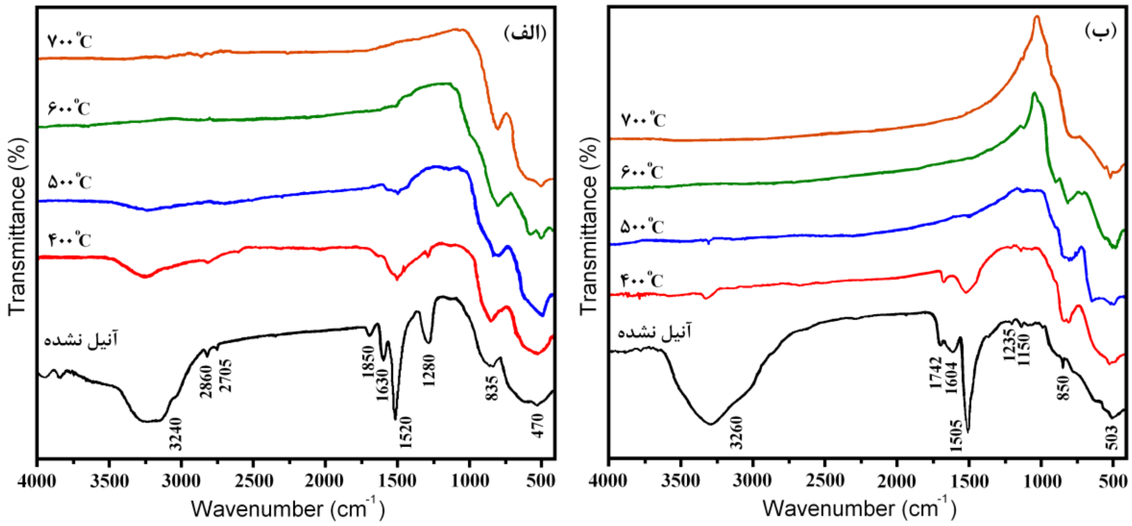
و لیگاندهای کمپلکس از نمونه حذف می‌شوند. پیک اطراف ٤٧٠ احتمالاً مربوط به ارتعاش کششی باند تیتانیم در پیوند با اکسیژن، Ti-O، می‌باشد. با افزایش دما از ٤٠٠ به ٧٠٠، از شدت این پیک کاسته شده و باندهایی در ٨٤٠ و ٥٢٠ به ترتیب متعلق به جذب ارتعاشات کششی و خمشی Ti-O-Ti و Bi-O-Bi که حاکی از تشکیل ترکیبات تیتانات بیسموت می‌باشد، ظاهر می‌شود [7].

نتایج آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز مربوط به نمونه های $Bi_{12}TiO_{20}$، در شکل (٣–ب) مشاهده می‌شود. رفتار نمونه‌ها تقریباً مشابه با نتایج آنالیز طیف سنجی مادون قرمز نمونه‌های $Bi_4Ti_3O_{12}$ نشان داده شده در شکل (٣–الف) می‌باشد. پیک پهنی در ناحیه ٣٥٠٠– ٣٠٠٠ بر سانتیمتر مربوط به باندهای هیدروکسیلی OH می‌باشد. باندهای اطراف ١٦٠٠–١٥٠٠ بر سانتیمتر حاکی از حضور لیگاندهای استیل استانات پیوندی با تیتانیم موجود در ترکیب و گروه‌های کربوکسیلاتی ناشی از استات‌ها می‌باشد. باندهای ارتعاشی متعلق به پیوندهای فلزی Ti-O-Ti و Bi-O-Bi حاصل از ترکیبات تیتانات بیسموت به ترتیب در ٨٣٠ و ٥٢٨ ظاهر شده است. در اینجا شدت پیک‌های مربوط به پیوندهای Bi-O قویتر از ترکیب $Bi_4Ti_3O_{12}$ است که بیانگر سهم بیشتر بیسموت پیوندی در ترکیب $Bi_{12}TiO_{20}$ می‌باشد. با آنیل نمونه‌ها کلیه پیک‌ها حذف شده و تنها پیک‌های مربوط به ارتعاشات پیوندهای فلزی باقی می‌ماند.

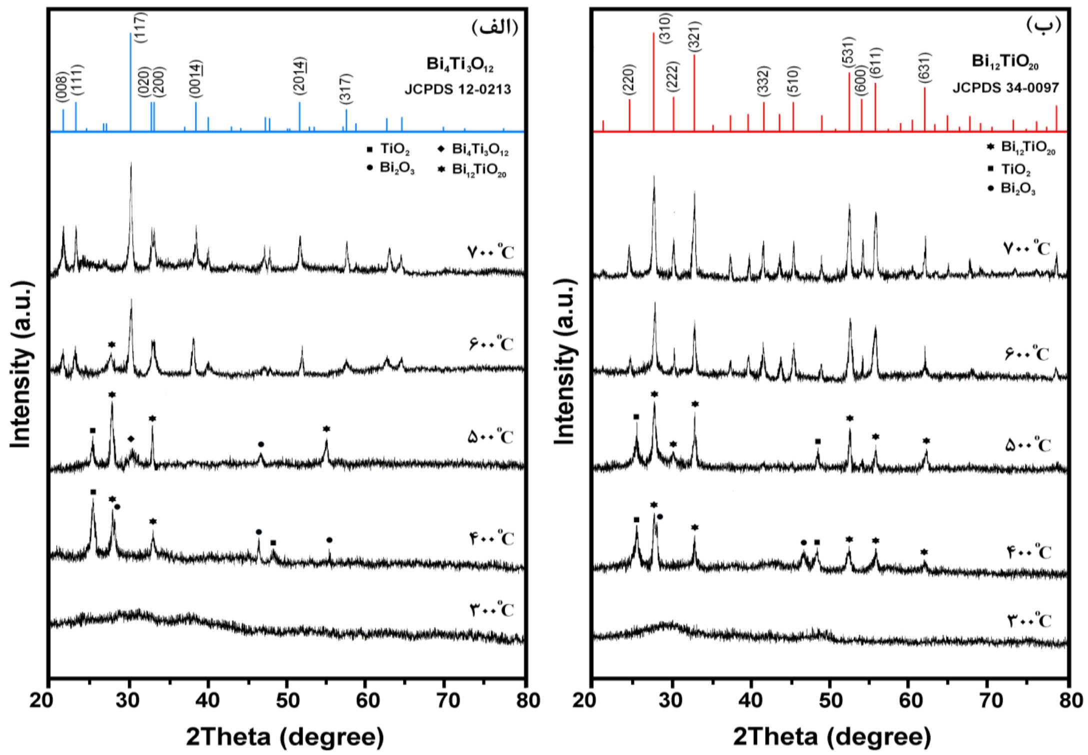
الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه‌های تهیه شده با نسبت مولار Bi:Ti برابر با ٤:٣ و ١٢:١ آنیل شده در دماهای ٣٠٠، ٤٠٠، ٥٠٠، ٦٠٠ و ٧٠٠ درجه سانتیگراد به مدت زمان یک ساعت در شکل (٤) مشاهده می‌گردد. در الگوی پراش اشعه ایکس نشان داده شده در شکل (٤–الف)، مشخص است که نمونه آنیل شده در ٣٠٠ درجه سانتیگراد یا دارای ساختاری آمورف می‌باشد و یا اندازه کریستالیت‌های آن به حدی ریز است که عملاً امکان رخ دادن پراش اشعه ایکس برای آن وجود ندارد. در طیف حاصل هیچ پیکی مشخصه فازهای مربوطه مشاهده نمی‌شود. در ٤٠٠ درجه سانتیگراد پیک‌هایی ضعیفی ظاهر می‌شود که به نظر نشاندهنده شروع تبلور ترکیب می‌باشد. در دمای ٤٠٠ درجه سانتیگراد، پیک‌هایی در زوایا ٢٥/٤ و ٤٨/١ درجه تشکیل می‌شود که متعلق به ترکیب دی اکسید تیتانیم است. همچنین پیک‌هایی متعلق به فازهای Bi_2O_3 و $Bi_{12}TiO_{20}$ نیز در نمودار ظاهر می‌شوند که با افزایش دما به ٥٠٠ درجه سانتیگراد، هنوز در نمودار حضور دارند. در این دما پیک ضعیفی مربوط به فاز $Bi_4Ti_3O_{12}$ بوجود می‌آید که بیانگر شروع تبلور این فاز می‌باشد. الگوی پراش اشعه ایکس در دمای ٦٠٠ درجه سانتیگراد نشان می‌دهد که پیک‌های مربوط به TiO_2 و Bi_2O_3 به طور کامل از منحنی ناپدید شده است. شدت و موقعیت پیک‌ها متناسب با تکفاز $Bi_4Ti_3O_{12}$ با ساختار کریستالی اورتورومبیک (گروه فضایی Fmmm) بدون هیچ فاز ثانویه‌ای منطبق با کارت JCPDS شماره ٠٢١٣–١٢ می‌باشد [43]. این طیف پراش اشعه ایکس پیک‌هایی مطابق با صفحات تفرق یافته (٠٠٨)، (١١١)، (١١٧)، (٠٢٠)، (٢٠٠)، (٠٠١٤)، (٢٠١٤) و (٣١٧) را نشان می‌دهد که در این بین صفحه (١١٧) بیشترین شدت پیک را دارد و پیک اصلی محسوب می‌شود.

الگوی پراش اشعه ایکس نشان داده شده در شکل ٤– ب بیانگر اینست که در دمای٣٠٠ درجه سانتیگراد فاز آمورف بدست آمده که به آرامی با افزایش دما تا ٤٠٠ درجه سانتیگراد به فازهای نیمه پایدار TiO_2 و Bi_2O_3 تبدیل می‌شود. در این دما پیک‌های ضعیفی مربوط به فاز $Bi_{12}TiO_{20}$ ظاهر شده است که نشان از شروع ایجاد این ترکیب می‌باشد. ترکیبات نیمه پایدار به تدریج در دماهای بالاتر از نمونه‌ها حذف شده و نهایتاً در ٥٠٠ درجه سانتیگراد اغلب پیکها را فاز سلینیت مکعبی تشکیل می‌دهد. الگوی پراش در دمای ٦٠٠ درجه سانتیگراد مؤید تشکیل تکفاز کریستالی

$Bi_{12}TiO_{20}$ با ساختار مکعبی و پارامتر شبکه a=۱۰/۱۷۳۹ آنگستروم مطابق با کارت استاندارد (JCPDS ۳٤-۰۰۹۷) می‌باشد [43]. پس از آنیل در دمای ٦۰۰ درجه سانتیگراد هیچ پیکی از فازهای دیگر در منحنی شناسایی نشد که نشان از خلوص بالای محصول سلینیت تولیدی می‌باشد. با افزایش دما بر شدت پیک‌های فاز سلینیت افزوده شده و پهنای آنها تا حدودی باریکتر و تیزتر می‌شود که این امر نشان‌دهنده تبلور بهتر و افزایش اندازه دانه‌هاست.



شکل ۳ طیف مادون قرمز نمونه‌های تیتانات بیسموت خام و آنیل شده در دماهای مختلف با ترکیبات الف) $Bi_4Ti_3O_{12}$، ب) $Bi_{12}TiO_{20}$

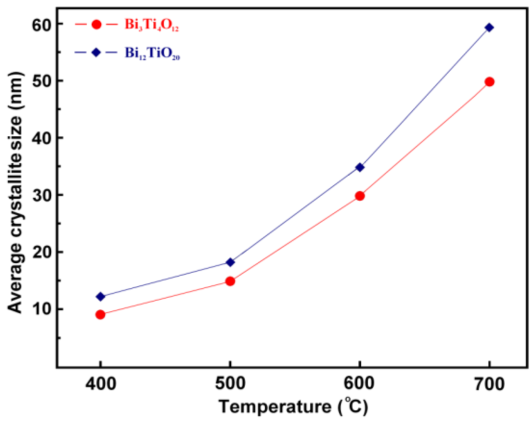


شکل ٤ الگوی پراش اشعه ایکس لایه‌های نانوساختار تیتانات بیسموت آنیل شده به مدت یک ساعت با ترکیبات: الف) $Bi_4Ti_3O_{12}$ و ب) $Bi_{12}TiO_{20}$

جوانه‌زنی، رشد کریستال و ویژگی‌های فیلم ایجاد شده به شدت وابسته به دما بوده و آنیل حرارتی تأثیر زیادی بر ساختار و اندازه کریستال‌های TiO_2 دارد. در دماهای آنیل کم، نیروی محرکه برای نفوذ کم بوده و سرعت رشد آهسته می‌باشد. با افزایش دمای آنیل، قابلیت نفوذ افزایش می‌یابد که این امر منجر به افزایش نرخ رشد می‌گردد. متوسط اندازه کریستالیت‌ها می‌تواند با استفاده از رابطه دبی- شرر مورد محاسبه قرار گیرد [44]:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \qquad (۲)$$

در رابطه فوق D_{hkl} اندازه کریستال، λ طول موج اشعه X تابیده شده به نمونه، B پهنای پیک در نصف ارتفاع ماکزیمم (شدت)، θ زاویه براگ در تفرق اشعه X و K ثابت شرر برابر ۰/۸۹ می‌باشد. پیک‌های تفرق اصلی مربوط به صفحات (۱۱۷) و (۳۱۰) به ترتیب برای محاسبه اندازه کریستالیت‌های ترکیبات $Bi_4Ti_3O_{12}$ و $Bi_{12}TiO_{20}$ مورد استفاده قرار گرفته است. منحنی اندازه کریستالیت‌ها بر حسب دمای آنیل برای ترکیبات $Bi_4Ti_3O_{12}$ و $Bi_{12}TiO_{20}$ در شکل (۵) نشان داده شده است. افزایش دمای آنیل سبب بهبود بلورینگی و افزایش اندازه بلورهای این ترکیبات شده است. چنانچه دمای آنیل از ۴۰۰ به ۷۰۰ درجه سانتیگراد افزایش یابد، اندازه متوسط کریستال‌های نمونه‌های سنتز شده $Bi_4Ti_3O_{12}$ و $Bi_{12}TiO_{20}$ به ترتیب از ۹ به ۵۰ نانومتر و ۱۲ به ۵۹ نانومتر افزایش می‌یابد.



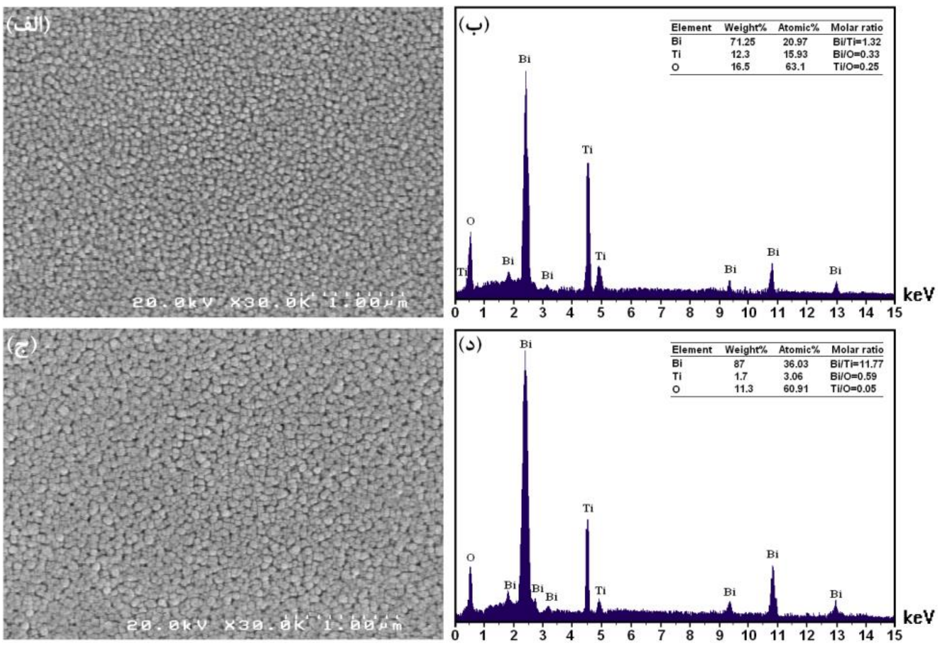
شکل ۵ منحنی تغییرات اندازه بلورها به عنوان تابعی از دمای آنیل برای ترکیبات $Bi_4Ti_3O_{12}$ و $Bi_{12}TiO_{20}$

شکل (۶) نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان از مورفولوژی سطحی لایه‌های نانوساختار $Bi_4Ti_3O_{12}$ و $Bi_{12}TiO_{20}$ آنیل شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد به مدت زمان یک ساعت را نشان می‌دهد. تصاویر بیانگر تشکیل پوششی صاف و یکنواخت بدون هیچگونه ترک روی سطح همراه با مقداری تخلخل می‌باشد. این تخلخل‌های موجود می توانند به علت تجزیه ترکیبات آلی و حذف مواد حلال در اثر آنیل نمونه‌ها در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد باشد. مقادیری حلال که در حین فرایند سل ژل پیوند تشکیل داده‌اند به دام می افتند که طی فرایند عملیات حرارتی و تبخیر آزاد می‌شوند. همچنین مورفولوژی سطحی لایه ها حاکی از حضور ذراتی کروی با اندازه‌های تقریباً یکسان به ترتیب برابر با ۳۵ نانومتر برای ترکیب $Bi_4Ti_3O_{12}$ و ۴۵ نانومتر برای ترکیب $Bi_{12}TiO_{20}$ می باشد. این نتایج تطابق خوبی با نتایج حاصل از اندازه گیری بلورها از آنالیز پراش اشعه ایکس ارائه شده دارد. همچنین آنالیز نقطه‌ای ترکیب شیمیایی از نمونه‌ها به وسیله طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس انجام شده و نسبت‌های Bi/O، Bi/Ti و Ti/O نیز محاسبه شد (شکل ۶–ب و د). آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس بیانگر حضور پیک‌هایی از عناصر تشکیل دهنده ترکیبات با انرژی‌های مختلف شامل $BiM_\alpha = 2.42\,keV$، $BiL_\alpha = 10.84\,keV$، $BiL_\beta = 13.02\,keV$، $TiK_\alpha = 4.51\,keV$، $TiK_\beta = 4.96\,keV$، $OK_\alpha = 0.53\,keV$ می‌باشد. نتایج اندازه گیری کمی به ترتیب مقادیر ۲۰/۹۷ درصد اتمی عنصر بیسموت، ۱۵/۹۳ درصد تیتانیم، ۶۳/۱ درصد اکسیژن و مقادیر ۳۶/۰۳ درصد اتمی بیسموت، ۳/۰۶ درصد تیتانیم، ۶۰/۹۱ درصد اکسیژن در ترکیبات دو نمونه را نشان می‌دهد که تا حدود زیادی مطابق با نتایج محاسبات تئوریک برای ترکیبات استوکیومتری $Bi_4Ti_3O_{12}$ و $Bi_{12}TiO_{20}$ است.

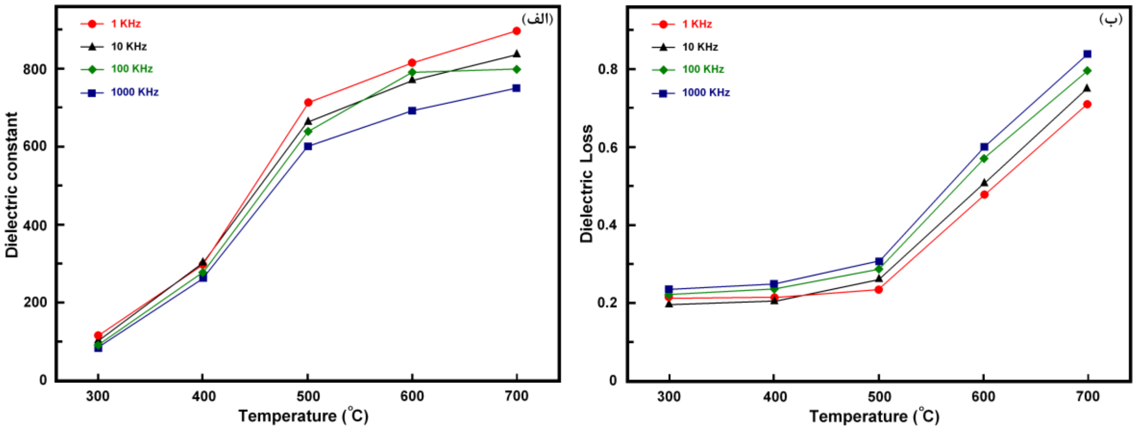
شکل‌های (۷) و (۸) به ترتیب وابستگی ثابت دی الکتریک و فاکتور اتلاف دی الکتریک با دمای آنیل در

گستره بسامدهای ۱، ۱۰، ۱۰۰ و ۱۰۰۰ کیلوهرتز را برای نمونه‌های $Bi_4Ti_3O_{12}$ و $Bi_{12}TiO_{20}$ نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش دمای آنیل، ثابت دی الکتریک و اتلاف دی الکتریک در هر دو نمونه افزایش می‌یابد. هر چند که این مقادیر به دلیل تغییر ساختار پس از عبور از دمای کوری کاهش می یابند. افزایش دما باعث سهولت بیشتر در تحرک دو قطبی‌های دائمی و در نتیجه بهتر پلاریزه می شوند و ثابت دی الکتریک بالاتری را ایجاد می‌کنند [45]. با افزایش دما به دمای کوری،T_C، تیتانات بیسموت با خواص فرو الکتریک به سرامیکی با خواص پارا الکتریک تبدیل می‌شود. این دگرگونی به واسطه تغییر در تقارن ساختار کریستالی از اورتورومبیک به تتراگونال می‌باشد که با تنش‌های داخلی و اعوجاج شبکه همراه است. در واقع تحت تأثیر یک میدان الکتریکی اعمالی ثابت، هر قدر میزان پلاریزاسیون بیشتر باشد، میزان ثابت دی الکتریک ماده بالاتر خواهد بود [46].

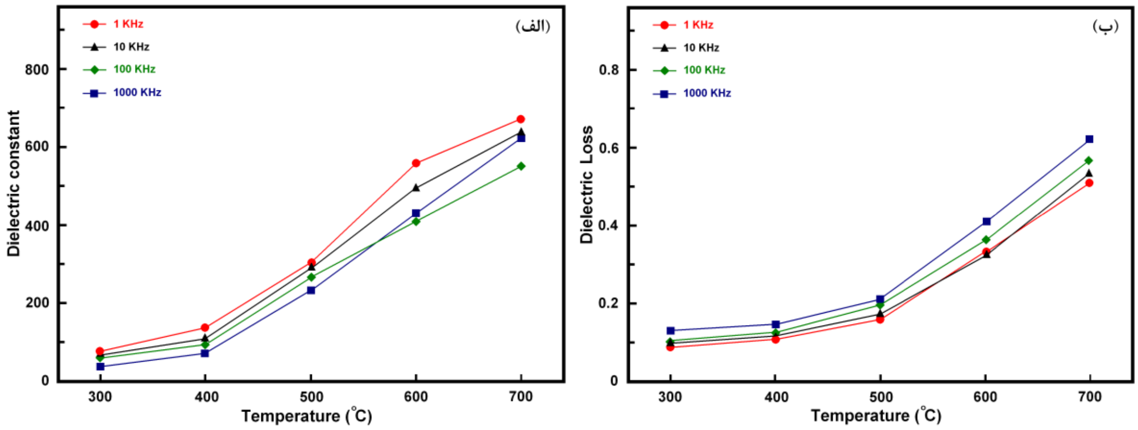
همچنین از نمودارها مشخص است که با افزایش فرکانس، ثابت دی‌الکتریک نمونه ها کاهش و تلفات دی الکتریک آن‌ها افزایش می‌یابد که به دلیل پلاریزاسیون مولکولی (قطبی) می‌باشد. پلاریزاسیون مولکولی حساسیت زیادی به فرکانس دارد، زیرا در این حالت، کل اتم‌ها یا گروهی از اتم‌ها می‌بایستی تعویض گردند. حوزه‌هایی با جهت مخالف با افزایش فرکانس توانایی اینکه خود را همزمان با میدان الکتریکی همسو کنند را نداشته، در نتیجه ثابت دی الکتریک کاهش می یابد [47]. نوع حرکت و نسبت سطح به حجم دیواره حوزه‌های الکتریکی، خلوص و ساختار کریستالی بیشترین تأثیر را بر روی در تلفات دی الکتریک دارند. در حالت کلی هر قدر شبکه فشردتر باشد میزان تلفات دی الکتریک آن پایین‌تر خواهد بود [48]. همان‌گونه که مشاهده شد فرکانس و دما تأثیرهای متفاوتی را بر روی ثابت دی الکتریک و اتلاف بر جای می‌گذارند. برای انتخاب ماده پیزوالکتریک باید این تأثیرها را در نظر گرفت و پس از آن ماده مناسب را انتخاب کرد.



شکل ٦ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس از لایه‌های نانوساختار تیتانات بیسموت آنیل شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت الف و ب) $Bi_4Ti_3O_{12}$ ج و د) $Bi_{12}TiO_{20}$



شکل ۷ نمودار تغییرات الف) ثابت دی الکتریک و ب) فاکتور اتلاف دی الکتریک، به عنوان تابعی از دمای آنیل برای نمونه $Bi_4Ti_3O_{12}$ در محدوده بسامدهای ۱، ۱۰، ۱۰۰ و ۱۰۰۰ کیلوهرتز



شکل ۸ نمودار تغییرات الف) ثابت دی الکتریک و ب) فاکتور اتلاف دی الکتریک، به عنوان تابعی از دمای آنیل برای نمونه $Bi_{12}TiO_{20}$ در محدوده بسامدهای ۱، ۱۰، ۱۰۰ و ۱۰۰۰ کیلوهرتز

نتیجه‌گیری

در مقاله حاضر، لایه‌های نانوساختار تیتانات بیسموت با ترکیبات $Bi_4Ti_3O_{12}$ و $Bi_{12}TiO_{20}$ به روش سل- ژل بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای پوشش داده شد. بدین منظور، محلول‌های سل پایدار با نسبت‌های بهینه از مواد اولیه تهیه و سپس به روش غوطه‌وری لایه‌نشانی شد. پس از خشک شدن، نمونه‌ها در دماهای ۳۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت آنیل شدند تا ساختارهای بلوری مورد نظر تشکیل گردد. الگوی پراش اشعه ایکس حاکی از تشکیل فازهای $Bi_4Ti_3O_{12}$ با ساختار کریستالی اورتورومبیک و $Bi_{12}TiO_{20}$ (سلینیت) با ساختار مکعبی در دمای ٦٠٠°C می‌باشد. افزایش دما باعث افزایش شدت پیک‌ها شده و پهنای آنها تا حدودی باریکتر و تیزتر می‌شود که این امر نشان دهنده بهبود تبلور و افزایش اندازه دانه‌هاست. آنالیز مورفولوژی سطحی نمونه‌ها نشان داد که لایه‌ها دارای سطحی صاف و ریزساختار متراکم با اندازه متوسط ذرات برابر با ۳۵ نانومتر برای ترکیب $Bi_4Ti_3O_{12}$ و ٤٥ نانومتر برای ترکیب $Bi_{12}TiO_{20}$ در دمای ٦٠٠°C می باشند. ثابت دی الکتریک و فاکتور اتلاف دی الکتریک نمونه‌ها در دماهای آنیل و فرکانس‌های مختلف اندازه گیری شد. این مقادیر به ترتیب برای ترکیبات

$Bi_4Ti_3O_{12}$ و $Bi_{12}TiO_{20}$ با افزایش دمای آنیل افزایش و تلفات دی‌الکتریک از خود کاهش نشان داد. یافته ولی با افزایش فرکانس، ثابت دی الکتریک کاهش

مراجع

1. Lallart M., "Ferroelectrics-Applications", *InTech, Rijeka*, Croatia, (2011).
2. Scott J.F., "Applications of modern ferroelectrics", *Science*, Vol. 315, pp. 954-959, (2007).
3. Aurivillius B., "Mixed bismuth oxides with layer lattices; II, structure of $Bi_4Ti_3O_{12}$", *Arkiv fur Kemi*, Vol. 58, pp. 499-512, (1949).
4. Aurivillius B.P., Fang H., "Ferroelectricity in the compound $Ba_2Bi_4Ti_5O_{18}$", *Phys. Rev*., Vol. 126, pp. 893-896, (1962).
5. Liu Y., Zhang M., Li L., Zhang X., "One-dimensional visible-light-driven bifunctional photocatalysts based on $Bi_4Ti_3O_{12}$ nanofiber frameworks and Bi_2XO_6(X=Mo, W) nanosheets", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 160-161, pp. 757-766, (2014).
6. Coondoo I., "Ferroelectrics", *InTech*, Rijeka, Croatia, (2010).
7. Pavlović N., Kancko D., Szécsényi K.M., Srdić V.V., "Synthesis and characterization of Ce and La modified bismuth titanate", *Processing and Application of Ceramics*, Vol. 3, pp. 88-95, (2009).
8. Jeong B.-Jik, Joung M.-Ri, Kim J.Seong, Nahm S., Choi J.-Won, Hwang S.-Ju, "Sintering mechanism and microwave dielectric properties of $Bi_{12}TiO_{20}$ ceramics", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 96, pp. 3742-3746, (2013).
9. Alfonso J.E., Olaya J.J., Bedoya-Hincapié C.M., Toudert J., Serna R., "Annealing effect on the structural and optical properties of sputter-grown bismuth titanium oxide thin films", *Materials*, Vol. 7, pp. 3427-3434, (2014).
10. Joung M.-Ri, Jeong B.-Jik, Kim J.-Seong, Woo S.-Ran, Park H.-Min, Nahm S., "Sintering process and microwave dielectric properties of Bi_8TiO_{14} ceramics", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 97, pp. 2491-2495, (2014).
11. Shi H., Tan H., Zhu W.-bin, Sun Z., Ma Y., Wang E. "Electrospun Cr-doped $Bi_4Ti_3O_{12}/Bi_2Ti_2O_7$ heterostructure fibers with enhanced visible-light photocatalytic properties", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. A3, pp. 6586-6591, (2015).
12. Fu B., Zhang Y., Hong M., Jiang F., Cao J., "Preparation and microwave dielectric properties of $Bi_2Ti_4O_{11}$ ceramics", *Journal of Materials Science: Materials Electron*, Vol. 24, pp. 3240-3243, (2013).
13. Sui H.T., Yang D.M., Jiang H., Ding Y.L., Yang C.H., "Preparation and electrical properties of Sm-doped $Bi_2Ti_2O_7$ thin films prepared on Pt (111) substrates", *Ceramics International*, Vol. 39, pp. 1125-1128 (2013).

14. Kao M.-Cheng, Chen H.-Zern, Young S.-Lin, "The microstructure and ferroelectric properties of Sm and Ta-doped bismuth titanate ferroelectric thin films", *Thin Solid Films*, Vol. 528, pp. 143-146 (2013).
15. Hou J., Wang Z., Yang C., Zhou W., Jiao S., Zhu H., "Hierarchically plasmonic Z-scheme photocatalyst of Ag/AgCl nanocrystals decorated mesoporous single-crystalline metastable $Bi_{20}TiO_{32}$ nanosheets", *J. Phys. Chem. C,* Vol. 117, pp. 5132-5141 (2013).
16. Zhao W., Zhang C., Liu Y., Huang X., Mao F., "Visible-light photocatalytic activity of the $Bi_2Ti_4O_{11}$ nanorods", *Advanced Materials Research*, Vol. 306-307, pp. 1416-1419 (2011).
17. Sun B.-Cheng, Wang H., Xu J.-Wen, Yang L., Zhou S.-Ju, Zhang Y.-Pei, Li Z.-Da, "Effect of annealing temperature on resistance switching and dielectric characteristics of $Bi_4Ti_3O_{12}$ thin films", *Microelectronic Engineering*, Vol. 113, pp. 1-4 (2014).
18. Slavov S.S., Krapchanska M.Z., Kashchieva E.P., Parvanov S.B., Dimitriev Y.B., "Dielectric properties of bismuth titanate ceramics containing SiO_2 and Nd_2O_3 as additives", *Processing and Application of Ceramics*, Vol. 6 117-122 (2012).
19. Jarsiel T., Caballero A.C., Villegas M., "Aurivillius ceramics: $Bi_4Ti_3O_{12}$-based piezoelectrics", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 116, pp. 511-518 (2008).
20. Megriche A., Lebrun L., Troccaz M., "Materials of $Bi_4Ti_3O_{l2}$ type for high temperature acoustic piezo-sensors", *Sensors and Actuators A*, Vol. 78, pp. 88-91 (1999).
21. He H., Yin J., Li Y., Zhang Y., Qiu H., Xu J., Xu T., Wang C., "Size controllable synthesis of single-crystal ferroelectric $Bi_4Ti_3O_{12}$ nanosheet dominated with {001} facets toward enhanced visible-light-driven photocatalytic activities", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 156-157, pp. 35-43 (2014).
22. Subohi O., Kumar G.S., Malik M.M., Kurchania R., "Synthesis of bismuth titanate with urea as fuel by solution combustion route and its dielectric and ferroelectric properties", *Optik,* Vol. 125, pp. 820-823 (2014).
23. Zarycka A., Lisinska-Czekaj A., Czuber J., Orkisz T., Ilczuk J., Czekaj D., "The sol-gel synthesis of bismuth titanate electroceramic thin films", *Materials Science-Poland*, Vol. 23, pp. 167-175 (2005).
24. Subohi O., Kumar G.S., Malik M.M., Kurchania R., "Optical properties and preparation of bismuth titanate ($Bi_{12}TiO_{20}$) using combustion synthesis technique", *Optik*, Vol. 124, pp. 2963-2965 (2013).
25. Valant M., Suvorov D., "A stoichiometric model for sillenites", *Chemistry of Materials*, Vol. 14, pp. 3471-3476 (2002).
26. Hu Y., Sinclair D.C., "Relaxor-like dielectric behavior in stoichiometric sillenite $Bi_{12}SiO_{20}$", *Chemistry of Materials*, Vol. 25, pp. 48−54 (2013).

27. Marinova V., Hsieh M.-Li, Lin S.H., Hsu K.Y., "Effect of ruthenium doping on the optical and photorefractive properties of $Bi_{12}TiO_{20}$ single crystals", *Optics Communications*, Vol. 203, pp. 377-384 (2002).
28. Sebastian M.T., Jantunen H., "Low loss dielectric materials for LTCC applications: a review", *International Materials Review*, Vol. 53, pp. 57-90 (2008).
29. Yao W.F., Wang H., Xu X.H., Cheng X.F., Huang J., Shang S.X., Yang X.N., Wan M., "Photocatalytic property of bismuth titanate $Bi_{12}TiO_{20}$ crystals", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 243, pp. 185-190 (2003).
30. Shen C., Zhang H., Zhang Y., Xu H., Yu H., Wang J., Zhang S., "Orientation and temperature dependence of piezoelectric properties for sillenite-type $Bi_{12}TiO_{20}$ and $Bi_{12}SiO_{20}$ single crystals", *Crystals*, Vol. 4, pp. 141-151 (2014).
31. Tasaki Y., Sekita Y., Tanaka T., Yoshizawa S., Yoda K., Nittamachi T., "Low temperature preparation of $(Bi,Nd)_4Ti_3O_{12}$ thin films by liquid-delivery MOCVD using neodymium precursors with high deposition efficiency", *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 81, pp. 271-279 (2006).
32. Bedoya-Hincapie C.M., Restrepo-Parra E., Olaya-Florez J.J., Alfonso J.E., Flores-Ruiz F.J., Espinoza-Beltran F.J., "Ferroelectric behavior of bismuth titanate thin films grown via magnetron sputtering", *Ceramics International*, Vol. 40, pp. 11831-11836 (2014).
33. Ramesh R., Luther K., Wilkens B., Hart D.L., Wang E., Tarascon J.M., Inam A., Wu X.D., Venkatesan T., "Epitaxial growth of ferroelectric bismuth titanate thin films by pulsed laser deposition", *Applied Physics Letters*, Vol. 57, pp. 1505-1508 (1990).
34. Theis C.D., Yeh J., Schlom D.G., Hawley M.E., Brown G.W., Jiang J.C., Pan X.Q., "Adsorption-controlled growth of $Bi_4Ti_3O_{12}$ by reactive MBE", *Applied Physics Letters*, Vol. 72, pp. 2817-2819 (1998).
35. Kao M.C., Chen H.Z., Young S.L., Chuang B.N., Jiang W.W., Song J.S., Jhan S.S., Chiang J.L., Wu L.T., "Effects of tantalum doping on microstructure and ferroelectric properties of $Bi_4Ti_3O_{12}$ thin films prepared by a sol-gel method", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 338, pp. 139-142 (2012).
36. Harjuoja J., Vayrynen S., Putkonen M., Niinisto L., Rauhala E., "Crystallization of bismuth titanate and bismuth silicate grown as thin films by atomic layer deposition", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 286, pp. 376-383 (2006).
37. Zhang H., Lü M., Liu S., Xiu Z., Zhou G., Zhou Y., Qiu Z., Zhang A., Ma Q., "Preparation and photocatalytic properties of sillenite $Bi_{12}TiO_{20}$ films", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 202, pp. 4930-4934 (2008).
38. Lazarević Z., Stojanović B.D., Varela J.A., "An approach to analyzing synthesis, structure and properties of bismuth titanate ceramics", *Science of Sintering*, Vol. 37, pp. 199-216, (2005).

39. Koch C.C., "Nanostructured Materials, Processing, Properties and Potential Applications", *Noyes Publications*, New York, (2002).
40. Yoleva A., Djambazov S., Ivanova Y., Kashchieva E., "Sol-gel synthesis of titanate phases from Aurivillius and sillenite type ($Bi_4Ti_3O_{12}$ and $Bi_{12}TiO_{20}$) ", *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, Vol. 46, pp. 255-260 (2011).
41. Srdic V.V., Mojic B., Bajac B., Rakic S., Pavlovic N., "Bismuth titanate thin films prepared by wet-chemical techniques: effect of sol ageing time", *Journal of Sol-Gel Technology*, Vol. 62, pp. 259-265 (2012).
42. Chen Y., Zhao G., Liang H., Xia W., "Synthesis and characterization of $Bi_4Ti_3O_{12}$, $(Bi_{3.25}La_{0.75})Ti_3O_{12}$, and $Bi_4Ti_3O_{12}/(Bi_{3.25}La_{0.75})Ti_3O_{12}$ multilayered films prepared using novel photochemical sol-gel method", *Materials Letters*, Vol. 66, pp. 357-359 (2012).
43. Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS), International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, (1996).
44. Cullity B.D., "Elements of X-ray Diffraction", *Addison Wesley pub*., Menlo Park, CA, USA, p. 284, (1978).
45. Moulson A.J., Herbert J.M., "Electroceramics", 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, (2003).
46. Buessem W.R., Cross L.E., Goswami A.K., "Phenomenological theory of high permittivity in fine-grained barium titanate", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 49, pp. 33-36 (1966).
47. Khollam Y.B., Deshpande S.B., Potdar H.S., Bhoraskar S.V., Sainkar S.R., Date S.K., "Simple oxalate precursor route for the preparation of barium strontium titanate: $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ powders", *Journal of Materials Characterization*, Vol. 54, pp. 63-74 (2005).
48. Li Y.L., Chen L.Q., Asayama G., Schlom D.G., Zurbuchen M.A., Streiffer S.K., "Ferroelectric domain structures in $SrBi_2Nb_2O_9$ epitaxial thin films: electron microscopy and phase-field simulations", *Journal of Applied Physics*, Vol. 95, pp. 6332-6340 (2004).